

Docket No.: 70456-012

**PATENT**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Application of	:	Customer Number: 20277
Koji NITTA, et al.	:	Confirmation Number:
Serial No.:	:	Group Art Unit:
Filed: February 12, 2004	:	Examiner:

For: MOLTEN SALT BATH FOR ELECTROFORMING AND METHOD OF MANUFACTURING  
METAL PRODUCT USING THE SAME

**CLAIM OF PRIORITY AND  
TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT**

Mail Stop CPD  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

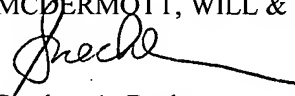
In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicants hereby claim the priority of:

**Japanese Patent Application No. JP 2003-179788, filed on June 24, 2003.**

cited in the Declaration of the present application. A certified copy is submitted herewith.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY

  
Stephen A. Becker  
Registration No. 26,527

600 13<sup>th</sup> Street, N.W.  
Washington, DC 20005-3096  
(202) 756-8000 SAB:gav  
Facsimile: (202) 756-8087  
**Date: February 12, 2004**

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

McDermott, Will & Emery

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 6月24日  
Date of Application:

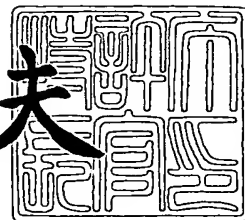
出願番号 特願2003-179788  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2003-179788]

出願人 住友電気工業株式会社  
Applicant(s):

2003年12月16日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫





【書類名】 特許願

【整理番号】 1030933

【提出日】 平成15年 6月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C25D 1/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内

【氏名】 新田 耕司

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内

【氏名】 稲澤 信二

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県赤穂郡上郡町光都3丁目12番1号 住友電気工業株式会社 播磨研究所内

【氏名】 羽賀 剛

【発明者】

【住所又は居所】 京都府京都市左京区吉田本町36の1番地 京都大学内

【氏名】 伊藤 靖彦

【発明者】

【住所又は居所】 京都府京都市左京区吉田本町36の1番地 京都大学内

【氏名】 野平 俊之

【発明者】

【住所又は居所】 京都府京都市左京区吉田本町36の1番地 京都大学内

【氏名】 錦織 徳二郎

**【特許出願人】**

**【識別番号】** 000002130  
**【住所又は居所】** 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号  
**【氏名又は名称】** 住友電気工業株式会社

**【代理人】**

**【識別番号】** 100064746  
**【弁理士】**  
**【氏名又は名称】** 深見 久郎

**【選任した代理人】**

**【識別番号】** 100085132  
**【弁理士】**  
**【氏名又は名称】** 森田 俊雄

**【選任した代理人】**

**【識別番号】** 100083703  
**【弁理士】**  
**【氏名又は名称】** 仲村 義平

**【選任した代理人】**

**【識別番号】** 100096781  
**【弁理士】**  
**【氏名又は名称】** 堀井 豊

**【選任した代理人】**

**【識別番号】** 100098316  
**【弁理士】**  
**【氏名又は名称】** 野田 久登

**【選任した代理人】**

**【識別番号】** 100109162  
**【弁理士】**  
**【氏名又は名称】** 酒井 將行



【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008693

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9908053

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電鍍用溶融塩浴とこれを用いた金属製品の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 臭化リチウムと、臭化セシウムと、アルカリ金属のハロゲン化物および／またはアルカリ土類金属のハロゲン化物と、を含む、電鍍用溶融塩浴。

【請求項 2】 臭化リチウムと、臭化セシウムと、アルカリ金属のハロゲン化物および／またはアルカリ土類金属のハロゲン化物と、を混合してなる、電鍍用溶融塩浴。

【請求項 3】 前記アルカリ金属のハロゲン化物が、臭化カリウムであることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の電鍍用溶融塩浴。

【請求項 4】 前記臭化リチウムのモル分率と前記臭化セシウムのモル分率との和が、前記電鍍用溶融塩浴全体に対して 0.5 以上 0.95 未満であることを特徴とする、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の電鍍用溶融塩浴。

【請求項 5】 前記臭化セシウムに対する前記臭化リチウムのモル比（臭化リチウム／臭化セシウム）が、1.8 以上 2.5 以下であることを特徴とする、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の電鍍用溶融塩浴。

【請求項 6】 前記電鍍用溶融塩浴の組成が共晶組成であることを特徴とする、請求項 1 から 5 のいずれかに記載の電鍍用溶融塩浴。

【請求項 7】 導電性基板上にレジストパターンを形成して前記導電性基板の一部を露出させる工程と、前記レジストパターンが形成された導電性基板を、析出させる金属および／または析出させる金属の化合物が添加されている請求項 1 から 6 のいずれかに記載の電鍍用溶融塩浴に浸漬させる工程と、前記導電性基板が露出している部分に前記金属を析出させる工程と、を含む、金属製品の製造方法。

【請求項 8】 前記金属の析出時における前記電鍍用溶融塩浴の温度が、300℃以下であることを特徴とする、請求項 7 に記載の金属製品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

**【発明の属する技術分野】**

本発明は、電鍍用溶融塩浴とこれを用いた金属製品の製造方法に関し、特に低温で電鍍が可能な電鍍用溶融塩浴とこれを用いた金属製品の製造方法に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

従来から、電鍍用溶融塩浴としては、塩化リチウム ( $\text{LiCl}$ ) と塩化カリウム ( $\text{KCl}$ ) とを混合した  $\text{LiCl}-\text{KCl}$  系の共融混合物が一般的に用いられている。

**【0003】**

例えば、電鍍用溶融塩浴全体の質量に対して、 $\text{LiCl}$  を 45 質量%、 $\text{KCl}$  を 55 質量%の割合で混合した電鍍用溶融塩浴中に、塩化タングステン ( $\text{WCl}_2$ ) をこの電鍍用溶融塩浴全体の質量に対して 0.1~10 質量%添加する。そして、この電鍍用溶融塩浴中に陽極と陰極とからなる一对の電極を浸漬した後、アルゴン ( $\text{Ar}$ ) 雰囲気下で約 500℃程度に加熱した状態で、これらの電極間に数  $\text{A}/\text{dm}^2$  の電流を通電させることによって、陰極の表面にタングステン ( $\text{W}$ ) を析出させて所定の形状を有する金属製品が形成される。

**【0004】**

しかし、この  $\text{LiCl}-\text{KCl}$  系の電鍍用溶融塩浴は、融点が約 352℃と高温であるため、上述したように約 500℃程度のさらに高温に加熱された状態で電鍍を行なう必要があった。したがって、上記陰極として、ステンレス等の導電性基板の表面にレジストパターンを形成した電鍍用型を用いた場合には、主にアクリル等からなるレジストが熱分解してしまうため、金属製品を所定の形状に形成することができなかった。

**【0005】**

そこで、 $\text{LiCl}-\text{KCl}$  系のような高温を必要とする電鍍用溶融塩浴に対しては、上記陰極として、ケイ素 ( $\text{Si}$ ) のトレンチエッチングによる電鍍用型またはガラス転写による電鍍用型を用いることが考えられる。

**【0006】**

図4を参照して、 $\text{Si}$  のトレンチエッチングによる電鍍用型の製造方法につい

て説明する。なお、本明細書の図面において、同一の参照符号は、同一部分または相当部分を表わすものとする。

#### 【0007】

まず、図4（A）に示すように、Si基板10上にニッケル（Ni）膜11をスパッタリングにより形成する。そして、電気めっきにより、Ni膜11上にさらにNiを析出させることによって、図4（B）に示すように、Ni膜11の膜厚を厚くする。次いで、図4（C）に示すように、Si基板10をトレンチエッチングすることにより、Si基板10を所定の形状にパターンニングする。最後に、図4（D）に示すように、Si基板10および露出したNi膜11の表面上に金属膜12を蒸着させることによって、Siのトレンチエッチングによる電鍍用型が製造される。

#### 【0008】

また、図5を参照して、ガラス転写による電鍍用型の製造方法について説明する。まず、図5（A）に示すように、シンクトロン放射（SR）光を用いたSRリソグラフィにより、ステンレス等からなる導電性基板1の表面にレジスト13をパターンニングする。そして、図5（B）に示すように、導電性基板1上にNi膜11を電鍍により所定の形状に形成する。次いで、図5（C）に示すように、レジスト13を除去し、Ni膜11を導電性基板1から切り離す。最後に、Ni膜11が有する形状を、図5（D）に示すようにガラス14に転写した後、このガラス14の表面上に金属膜12を蒸着させることによって、ガラス転写による電鍍用型が製造される。

#### 【0009】

しかし、Siのトレンチエッチングによる電鍍用型には、トレンチエッチングによる縞状の模様が形成されるため、この電鍍用型を用いて得られる金属製品の表面にも同じ縞状の模様が形成されてしまうという問題があった。

#### 【0010】

また、ガラス転写による電鍍用型においては、転写が複数回繰り返されることによって、電鍍用型の金属析出面が粗くなってしまうため、この電鍍用型を用いて得られる金属製品の精度が悪いという問題があった。



## 【0011】

さらに、これらの電鍍用型の製造には、上述したように多くの工程が必要となるため、電鍍用型の製造コストが高くなるという問題もあった。

## 【0012】

## 【非特許文献1】

野平俊之、他3名, “Hydrogen Electrode Reactions in an Alkali Bromide Melt”, Electrochemical and Solid-State Letters, The Electrochemical Society, Inc., 2003年, 6(5), E5-E9

## 【0013】

## 【非特許文献2】

野平俊之、他3名, “Electrochemical Intercalation/Deintercalation of Lithium at an Isotropic Graphite in a LiBr-KBr-CsBr Eutectic Melt”, Electrochemical and Solid-State Letters, The Electrochemical Society, Inc., 2003年, 6(6), A109-A112

## 【0014】

## 【非特許文献3】

野平俊之、他3名, 「溶融LiBr-KBr-CsBr中におけるハイドライドイオンの電気化学的挙動」, 「第8回日中溶融塩化学と技術に関する国際会議並びに第32回溶融塩化学討論会講演要旨集」, 2000年11月27日, p. 65-66

## 【0015】

## 【発明が解決しようとする課題】

上記事情に鑑みて本発明の目的は、低温で電鍍が可能な電鍍用溶融塩浴とこれを用いた金属製品の製造方法を提供することにある。

## 【0016】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、臭化リチウムと、臭化セシウムと、アルカリ金属のハロゲン化物および／またはアルカリ土類金属のハロゲン化物とを含む電鍍用溶融塩浴である。なお、本発明の電鍍用溶融塩浴に含まれる物質は、電鍍用溶融塩浴中で少なくとも

も一部がイオン化しているものと考えられる。

【0017】

また、本発明は、臭化リチウムと、臭化セシウムと、アルカリ金属のハロゲン化物および／またはアルカリ土類金属のハロゲン化物とを混合してなる電鍍用熔融塩浴である。

【0018】

ここで、本発明の電鍍用熔融塩浴においては、上記アルカリ金属のハロゲン化物が臭化カリウムであることが好ましい。

【0019】

また、本発明の電鍍用熔融塩浴においては、臭化リチウムのモル分率と臭化セシウムのモル分率との和が、電鍍用熔融塩浴全体に対して0.5以上0.95未満であることが好ましい。

【0020】

また、本発明の電鍍用熔融塩浴においては、臭化セシウムに対する臭化リチウムのモル比（臭化リチウム／臭化セシウム）が、1.8以上2.5以下であることが好ましい。

【0021】

また、本発明の電鍍用熔融塩浴の組成が共晶組成であることが好ましい。

さらに、本発明は、導電性基板上にレジストパターンを形成して導電性基板の一部を露出させる工程と、レジストパターンが形成された導電性基板を、析出させる金属および／または析出させる金属の化合物が添加されている上記電鍍用熔融塩浴に浸漬させる工程と、導電性基板が露出している部分に金属を析出させる工程とを含む金属製品の製造方法である。

【0022】

ここで、本発明の金属製品の製造方法においては、上記金属の析出時における電鍍用熔融塩浴の温度が300℃以下であることが好ましい。

【0023】

【発明の実施の形態】

（電鍍用熔融塩浴）

本発明は、臭化リチウム ( $\text{LiBr}$ ) と、臭化セシウム ( $\text{CsBr}$ ) と、アルカリ金属のハロゲン化物および／またはアルカリ土類金属のハロゲン化物とを含む電鍍用溶融塩浴である。これは、従来の  $\text{LiCl}-\text{KCl}$  系のような塩化物ではなく臭化物を混合することによって電鍍用溶融塩浴中によりサイズの大きいアニオンを含有させ、さらに、互いにサイズが異なるカチオン ( $\text{Li}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ ) を含有させることによって、アニオンとカチオンとの親和力を低下させる。そして、3種類以上のハロゲン化物を混合することによって、電鍍用溶融塩浴を構成する溶融塩の融点を低下させる。これらの技術的思想から、低温における電鍍を可能とした電鍍用溶融塩浴を完成させたものである。なお、ヨウ化物を主体とした電鍍用溶融塩浴は、より低温で電鍍ができることが想定されるが、電鍍用溶融塩浴が不安定となって実際に電鍍を行なうことができなかった。

#### 【0024】

この電鍍用溶融塩浴を用いた場合には、例えば  $230^{\circ}\text{C}$  以上  $300^{\circ}\text{C}$  以下という低温で電鍍を行なうことができるため、レジストが熱分解しない温度で電鍍を行なうことが可能である。それゆえ、従来のような複雑な工程を経て得られた電鍍用型を用いることなく、ステンレス等の導電性基板上にレジストパターンを形成しただけの容易に作製できる電鍍用型を用いて、例えば、クロム ( $\text{Cr}$ )、タングステン ( $\text{W}$ ) またはチタン ( $\text{Ti}$ ) 等の高融点かつ高強度の金属からなる金属製品を高精度で製造することができる。

#### 【0025】

この電鍍用溶融塩浴は、 $\text{LiBr}$  粉末と、 $\text{CsBr}$  粉末と、アルカリ金属のハロゲン化物の粉末および／またはアルカリ土類金属のハロゲン化物の粉末とを一緒に溶融し、これらを混合することによって得ることができる。なお、本発明の電鍍用溶融塩浴中には、不可避免的に生じる酸化物等のその他の物質も含まれることがある。

#### 【0026】

また、上記アルカリ金属のハロゲン化物としては、 $\text{LiBr}$  および  $\text{CsBr}$  以外の、例えば、フッ化リチウム ( $\text{LiF}$ )、塩化リチウム ( $\text{LiCl}$ )、ヨウ化リチウム ( $\text{LiI}$ )、フッ化ナトリウム ( $\text{NaF}$ )、塩化ナトリウム ( $\text{NaCl}$ )

)、臭化ナトリウム ( $\text{NaBr}$ )、ヨウ化ナトリウム ( $\text{NaI}$ )、フッ化カリウム ( $\text{KF}$ )、塩化カリウム ( $\text{KCl}$ )、臭化カリウム ( $\text{KBr}$ )、ヨウ化カリウム ( $\text{KI}$ )、フッ化ルビジウム ( $\text{RbF}$ )、塩化ルビジウム ( $\text{RbCl}$ )、臭化ルビジウム ( $\text{RbBr}$ )、ヨウ化ルビジウム ( $\text{RbI}$ )、フッ化セシウム ( $\text{CsF}$ )、塩化セシウム ( $\text{CsCl}$ ) またはヨウ化セシウム ( $\text{CsI}$ ) がある。

#### 【0027】

また、上記アルカリ土類金属のハロゲン化物としては、例えば、フッ化マグネシウム ( $\text{MgF}_2$ )、塩化マグネシウム ( $\text{MgCl}_2$ )、臭化マグネシウム ( $\text{MgBr}_2$ )、ヨウ化マグネシウム ( $\text{MgI}_2$ )、フッ化カルシウム ( $\text{CaF}_2$ )、塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2$ )、臭化カルシウム ( $\text{CaBr}_2$ )、ヨウ化カルシウム ( $\text{CaI}_2$ )、フッ化ストロンチウム ( $\text{SrF}_2$ )、塩化ストロンチウム ( $\text{SrCl}_2$ )、臭化ストロンチウム ( $\text{SrBr}_2$ )、ヨウ化ストロンチウム ( $\text{SrI}_2$ )、フッ化バリウム ( $\text{BaF}_2$ )、塩化バリウム ( $\text{BaCl}_2$ )、臭化バリウム ( $\text{BaBr}_2$ ) またはヨウ化バリウム ( $\text{BaI}_2$ ) がある。

#### 【0028】

なかでも、上記アルカリ金属のハロゲン化物としては、 $\text{KBr}$  を混合することが好ましい。この場合には、電鍍用熔融塩浴中に  $\text{Li}^+$  と  $\text{Cs}^+$  の中間のサイズのアルカリ金属のカチオン ( $\text{K}^+$ ) をさらに含有させることができるため、電鍍用熔融塩浴中におけるカチオンとアニオンとの親和力をより低下させることができる傾向にある。特に、 $\text{LiBr}$  と、 $\text{CsBr}$  と、 $\text{KBr}$  とを混合してなる電鍍用熔融塩浴を用いた場合には、より低温で電鍍を行なうことができる傾向にある。なお、上記アルカリ金属のハロゲン化物と上記アルカリ土類金属のハロゲン化物とは、少なくともいずれか一方が含まれていればよく、1種類だけでなく、2種類以上が含まれていてもよい。

#### 【0029】

また、 $\text{LiBr}$  のモル分率と  $\text{CsBr}$  のモル分率との和が、物質量の総和が1である電鍍用熔融塩浴全体に対して0.5以上0.95未満となるように混合されることが好ましい。これらのモル分率の和が0.5未満である場合には、より大きなサイズのアニオンとサイズが異なるカチオン ( $\text{Li}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ ) とを電鍍用

熔融塩浴中に含有させることによってアニオンとカチオンとの親和力を低下させる効果が十分に得られない傾向にある。また、これらのモル分率の和が0.95以上である場合には、LiBrとCsBr以外のハロゲン化物を混合することによって、電鍍用熔融塩浴を構成する熔融塩の融点を低下させる効果が十分に得られない傾向にある。

#### 【0030】

また、CsBrに対するLiBrのモル比(LiBr/CsBr)が、1.8以上2.5以下となるように混合されることが好ましい。このモル比(LiBr/CsBr)が1.8未満である場合には、サイズの大きいカチオン(Cs<sup>+</sup>)が電鍍用熔融塩浴中に多く存在しすぎて、サイズの異なるカチオンを含有させることによりアニオンとカチオンとの親和力を低下させる効果が十分に得られない傾向にある。また、このモル比(LiBr/CsBr)が2.5よりも大きい場合には、サイズの小さいカチオン(Li<sup>+</sup>)が電鍍用熔融塩浴中に多く存在しすぎて、サイズの異なるカチオンを含有させることによりアニオンとカチオンとの親和力を低下させる効果が十分に得られない傾向にある。

#### 【0031】

さらに、電鍍用熔融塩浴の組成が共晶組成となるように、LiBrと、CsBrと、アルカリ金属のハロゲン化物および／またはアルカリ土類金属のハロゲン化物とを混合することが好ましい。この場合には、共晶点において電鍍用熔融塩浴を作製することが可能となるため、共晶温度の近傍の温度で電鍍を行なうことができるようになる。

#### 【0032】

本発明の電鍍用熔融塩浴の構成としては、上記技術的思想から、例えばLiBr-CsBr-KBr、LiBr-CsBr-LiF、LiBr-CsBr-LiCl、LiBr-CsBr-LiI、LiBr-CsBr-NaF、LiBr-CsBr-NaCl、LiBr-CsBr-NaBr、LiBr-CsBr-NaI、LiBr-CsBr-KF、LiBr-CsBr-KCl、LiBr-CsBr-KI、LiBr-CsBr-RbF、LiBr-CsBr-RbCl、LiBr-CsBr-RbBr、LiBr-CsBr-RbI、LiBr-C

sBr-CsF、LiBr-CsBr-CsCl、LiBr-CsBr-CsI、LiBr-CsBr-MgF<sub>2</sub>、LiBr-CsBr-MgCl<sub>2</sub>、LiBr-CsBr-MgBr<sub>2</sub>、LiBr-CsBr-MgI<sub>2</sub>、LiBr-CsBr-CaF<sub>2</sub>、LiBr-CsBr-CaCl<sub>2</sub>、LiBr-CsBr-CaBr<sub>2</sub>、LiBr-CsBr-CaI<sub>2</sub>、LiBr-CsBr-SrF<sub>2</sub>、LiBr-CsBr-SrCl<sub>2</sub>、LiBr-CsBr-SrBr<sub>2</sub>、LiBr-CsBr-SrI<sub>2</sub>、LiBr-CsBr-BaF<sub>2</sub>、LiBr-CsBr-BaCl<sub>2</sub>、LiBr-CsBr-BaBr<sub>2</sub>、LiBr-CsBr-BaI<sub>2</sub>、LiBr-CsBr-KBr-LiF、LiBr-CsBr-KBr-LiCl、LiBr-CsBr-KBr-LiI、LiBr-CsBr-KBr-NaF、LiBr-CsBr-KBr-NaCl、LiBr-CsBr-KBr-NaBr、LiBr-CsBr-KBr-NaI、LiBr-CsBr-KBr-KF、LiBr-CsBr-KBr-KCl、LiBr-CsBr-KBr-KI、LiBr-CsBr-KBr-RbF、LiBr-CsBr-KBr-RbCl、LiBr-CsBr-KBr-RbBr、LiBr-CsBr-KBr-RbI、LiBr-CsBr-KBr-CsF、LiBr-CsBr-KBr-CsCl、LiBr-CsBr-KBr-CsI、LiBr-CsBr-KBr-MgF<sub>2</sub>、LiBr-CsBr-KBr-MgCl<sub>2</sub>、LiBr-CsBr-KBr-MgBr<sub>2</sub>、LiBr-CsBr-KBr-MgI<sub>2</sub>、LiBr-CsBr-KBr-CaF<sub>2</sub>、LiBr-CsBr-KBr-CaCl<sub>2</sub>、LiBr-CsBr-KBr-CaBr<sub>2</sub>、LiBr-CsBr-KBr-CaI<sub>2</sub>、LiBr-CsBr-KBr-SrF<sub>2</sub>、LiBr-CsBr-KBr-SrCl<sub>2</sub>、LiBr-CsBr-KBr-SrBr<sub>2</sub>、LiBr-CsBr-KBr-SrI<sub>2</sub>、LiBr-CsBr-KBr-BaF<sub>2</sub>、LiBr-CsBr-KBr-BaCl<sub>2</sub>、LiBr-CsBr-KBr-BaBr<sub>2</sub>またはLiBr-CsBr-KBr-BaI<sub>2</sub>等の3元以上の構成が考えられる。なお、上記の構成において、例えばLiBr-CsBr-MXという記載は、LiBrとCsBrとMXとを混合して本発明の電鍍用熔融塩浴が作製されていることを意味している。

【0033】

## (金属製品の製造方法)

以下、図面を参照して、本発明の金属製品の製造方法の好ましい一例について説明する。

## 【0034】

まず、図1 (A) を参照して、例えばステンレス、銅 (Cu)、鉄 (Fe) またはニッケル (Ni) 等からなる導電性基板1を用意する。次いで、図1 (B) を参照して、この導電性基板1上にレジスト2を塗布し、このレジスト2にUV (ultraviolet) 光またはSR光等を照射する。ここで、レジスト2としては、レジスト2への照射にUV光が用いられる場合にはUVレジスト等が用いられ、SR光が用いられる場合にはPMMA (polymethylmethacrylate) 等が用いられる。

## 【0035】

そして、図1 (C) を参照して、UV光またはSR光が照射されたレジスト2以外の部分を除去等することによって導電性基板1上にレジストパターンが形成され、導電性基板1の表面の一部を露出させて電鍍用型3が形成される。本発明においては、このような簡便な方法で形成された電鍍用型3を用いることができる。

## 【0036】

この電鍍用型3を、例えば図2の模式的側面透視図に示す電鍍装置4に陰極として設置して電鍍が行なわれる。図2を参照して、この電鍍装置4は、Ar雰囲気グローブボックス (図示せず) 内に設置されており、ステンレスホルダ5と、ステンレスホルダ5の内部を密閉することができる蓋体6と、陽極7と、高純度のアルミナ製の坩堝8と、参照電極13と、温度測定用の熱電対15とを含んでいる。

## 【0037】

この坩堝8内には、LiBr粉末およびCsBr粉末等を溶融して混合させた電鍍用溶融塩浴9が入れられており、この電鍍用溶融塩浴9中には電鍍用型3に析出させる金属および／または析出させる金属の化合物が添加されている。ここで、電鍍用型3に析出させる金属としては、例えばCr、WまたはTi等の高融

点かつ高強度の金属が好適に用いられる。これらの金属を水溶液中に添加して電鍍を行なった場合には、これらの金属の還元電位は、全 pH 領域において水素の還元電位よりマイナス（卑）であり、陰極には金属より優先的に  $H_2$  が発生する。したがって、金属の析出が起こる十分にマイナスの（卑な）電位を印加した場合にも、 $H_2$  の発生が大量であり、膜状に金属を析出させることは極めて困難である。しかし、本発明の電鍍用熔融塩浴 9 を用いた場合には、Cr、W または Ti 等の金属は、アルカリ金属およびアルカリ土類金属よりも還元電位がマイナス（卑）であることから、陰極にこれらの金属を析出させることができるのである。また、析出させる金属の化合物としては、例えば塩化タングステン ( $WCl_2$ )、塩化クロム ( $CrCl_2$ )、塩化チタン ( $TiCl_2$ )、臭化タングステン ( $WBr_2$ )、臭化クロム ( $CrBr_2$ )、フッ化タングステン ( $WF_2$ )、フッ化クロム ( $CrF_2$ ) 等が添加される。

#### 【0038】

そして、電鍍用熔融塩浴 9 を約  $200 \sim 300^\circ C$  に加熱した状態で、電鍍が行なわれる。このとき、陽極 7 と陰極である電鍍用型 3 との間に、 $1 mA/cm^2$  以上  $500 mA/cm^2$  以下、好ましくは  $10 mA/cm^2$  以上  $500 mA/cm^2$  以下、より好ましくは  $50 mA/cm^2$  以上  $500 mA/cm^2$  以下の電流密度を有する電流が通電されると、陰極である電鍍用型 3 の表面に上記金属が析出し、所定の形状を有する金属製品が形成される。

#### 【0039】

すなわち、電流密度が上記範囲内にある電流を通電した場合には、より高硬度の金属製品をより短時間で形成することができる。

#### 【0040】

電鍍の終了後は、電鍍用熔融塩浴 9 から電鍍用型 3 を取り出して水洗する。その後、電鍍用型 3 から所望の金属製品を離型し、離型した金属製品に付着しているレジスト 2 をアッシング等により除去することにより、所定の形状を有する金属製品を得ることができる。

#### 【0041】

このように、本発明においては、上記金属の析出時における電鍍用熔融塩浴 9



の温度が300℃以下である。したがって、電鍍用溶融塩浴9中に電鍍用型3を浸漬させたとしても、電鍍用型3に形成されているレジスト2が熱分解することがない。それゆえ、導電性基板1上にレジスト2を形成しただけの電鍍用型3を用いることができるため、より低コストで高精度の金属製品を得ることができるのである。

#### 【0042】

##### (用途)

本発明の電鍍用溶融塩浴とこれを用いた金属製品の製造方法は、上述したような特性を有することから、ビッカース硬度(HV)が600以上2000以下の金属製品(例えば、金型)の製造に好適に用いられる。

#### 【0043】

##### 【実施例】

##### (実施例1～9)

図3の模式的側面透視図に示す実験装置18の坩堝8中において、表1に示す組成の実施例1～9の電鍍用溶融塩浴9を作製した。そして、これらの電鍍用溶融塩浴中にそれぞれ、CrCl<sub>2</sub>を電鍍用溶融塩浴全体に対してモル分率が0.01となるように添加した。その後、実施例1～9のそれぞれの電鍍用溶融塩浴9の温度を250℃または300℃とした状態で、実験装置18のCr板17とNi板16との間に10mA/cm<sup>2</sup>、50mA/cm<sup>2</sup>または100mA/cm<sup>2</sup>の電流を10分間ずつ流し、Ni板16上に析出するCrの状態を、目視および光学顕微鏡により下記の基準で評価した。その評価結果を表1に示す。なお、この実験は、Ar雰囲気下におけるグローブボックス内で行なわれた。

#### 【0044】

【表 1】

	組成			組成比 (mol)			Cr析出状態					
	①	②	③	①:②:③	①+② /全体	①/②	250℃			300℃		
							10 (mA/cm <sup>2</sup> )	50 (mA/cm <sup>2</sup> )	100 (mA/cm <sup>2</sup> )	10 (mA/cm <sup>2</sup> )	50 (mA/cm <sup>2</sup> )	100 (mA/cm <sup>2</sup> )
実施例1	LiBr	CsBr	KBr	31.1:13.9:55.0	0.45	2.24	△	△	△	○	△	△
実施例2	LiBr	CsBr	KBr	34.6:15.4:50.0	0.50	2.24	○	○	○	○	○	○
実施例3	LiBr	CsBr	KBr	56.1:25.0:18.9	0.811	2.24	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例4	LiBr	CsBr	KBr	65.7:29.2:5.1	0.949	2.24	○	○	○	○	○	○
実施例5	LiBr	CsBr	KBr	67.1:29.9:3.0	0.97	2.24	△	△	△	○	△	△
実施例6	LiBr	CsBr	KBr	49.9:31.2:18.9	0.811	1.6	○	○	△	○	○	△
実施例7	LiBr	CsBr	KBr	52.1:29.0:18.9	0.811	1.8	○	○	○	○	○	○
実施例8	LiBr	CsBr	KBr	57.9:23.2:18.9	0.811	2.5	○	○	○	○	○	○
実施例9	LiBr	CsBr	KBr	59.2:21.9:18.9	0.811	2.7	○	○	△	○	○	△

【0045】

評価基準

◎…かなり良好に析出し、金属光沢を示した。

○…良好に析出し、金属光沢を示した。

△…析出はしたが平滑性に欠け、金属光沢を示さなかった。

×…ほとんど析出しなかった。

【0046】

その結果、表1に示すように、LiBrのモル分率とCsBrのモル分率との和が、電鍍用溶融塩浴全体に対して0.5以上0.95未満である実施例2～4および実施例6～9においては、上記モル分率の和がこの範囲内でない実施例1（0.45）および実施例5（0.97）と比べて、250℃および300℃におけるCrの析出状態が良好であったため、実施例2～4および実施例6～9は電鍍用の溶融塩浴により適していることがわかった。

【0047】

また、LiBrとCsBrのモル分率の和が電鍍用溶融塩浴全体に対して0.5以上0.95未満の範囲内にあり、かつCsBrに対するLiBrのモル比（LiBr/CsBr）が1.8以上2.5以下の範囲内にある実施例2～4および実施例7～8は、上記モル比（LiBr/CsBr）がこの範囲内でない実施例6（1.6）および実施例9（2.7）と比べて、100mA/cm<sup>2</sup>の電流を流したときのCrの析出状態が良好であったため、実施例2～4および実施例7～8は電鍍用の溶融塩浴にさらに適していることがわかった。

【0048】

さらに、共晶組成である実施例 3（モル比で、 $\text{LiBr}:\text{CsBr}:\text{KBr}=56.1:25:18.9$ ）においては、共晶組成でない他の実施例（実施例 1～2、実施例 4～9）と比べて、 $300^{\circ}\text{C}$ のみならず、低温である  $250^{\circ}\text{C}$ においても  $\text{Cr}$ の析出状態がかなり良好であったため、実施例 3は低温における電鍍用の熔融塩浴にかなり適していることがわかった。

#### 【0049】

（実施例 10）

$1\text{ cm}$ 角の正方形である  $\text{Ni}$ 基板の表面上に  $\text{PMMA}$ からなる厚み  $50\text{ }\mu\text{m}$ のフォトレジストを塗布し、このフォトレジストに  $\text{SR}$ 光を照射し、 $\text{SR}$ 光が照射された以外の部分のレジストを除去することによって、 $\text{Ni}$ 基板上にライン／スペースが  $50\text{ }\mu\text{m}/50\text{ }\mu\text{m}$ の格子状のレジストパターンを形成した。

#### 【0050】

これを、図 2 に示す電鍍装置 4 の坩堝 8 内に入れられている  $500\text{ g}$ の電鍍用熔融塩浴 9 中に電鍍用型 3 として浸漬させた。ここで、電鍍用熔融塩浴 9 は、 $\text{LiBr}$ と  $\text{CsBr}$ と  $\text{KBr}$ とから構成（モル比で、 $\text{LiBr}:\text{CsBr}:\text{KBr}=56.1:25:18.9$ ）されており、この電鍍用熔融塩浴 9 中には  $\text{CrCl}_2$ が電鍍用熔融塩浴 9 全体に対してモル分率が  $0.01$ となるように添加されている。

#### 【0051】

そして、電鍍用熔融塩浴 9 の温度が  $250^{\circ}\text{C}$ の状態、 $\text{Cr}$ からなる陽極 7 と電鍍型 3 との間に電流密度が  $100\text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流を  $50$ 分間流した後、電流量を  $2$ 倍にして、さらに  $200$ 分間電流を流した。これにより、電鍍型 3 上に  $\text{Cr}$ からなる電鍍物が得られた。なお、この電鍍の間の参照電極 13 に対する陰極の電極電位は、 $-0.90\text{ V}$ から徐々に増加していき、 $30$ 分後には  $-0.80\text{ V}$ となり、電流量を  $2$ 倍にした当初は  $-0.93\text{ V}$ まで減少し、その後再び増加して、電鍍終了時には  $-0.79\text{ V}$ となった。

#### 【0052】

その後、電鍍型 3 を電鍍装置 4 から取り出して水洗することによって、 $\text{Cr}$ からなる電鍍物に付着した塩を除去した。そして、電鍍型 3 および電鍍物を乾燥さ

せた後、電鍍物の表面を研磨することによって電鍍物の表面を整えると共に、電鍍物の厚みが $200\mu\text{m}$ となるように調整した。

#### 【0053】

最後に、電鍍型3から機械的に離型した電鍍物に付着した樹脂をプラズマアッシングにて除去することにより、格子状に形成された凸部と、突起部の間に格子状に配列された凹部とを有するCrからなる金属製品を得た。

#### 【0054】

このようにして得られたCrからなる金属製品のビッカース硬度(HV)は800であった。なお、実施例10における金属製品の製造も、Ar雰囲気下におけるグローブボックス内で行なわれた。

#### 【0055】

(比較例1)

LiClとKClとから構成された電鍍用熔融塩浴9(質量比で、LiCl:KCl=45:55)を用い、400℃という高温で電鍍を行なったこと以外は実施例10と同様にしてCrからなる金属製品を得た。なお、電鍍の間の陰極の電極電位は、参照電極13に対して、 $-0.85\text{V}$ から徐々に増加していき、30分後には $-0.76\text{V}$ となり、電流量を2倍にした当初は $-0.90\text{V}$ まで減少し、その後再び増加して、電鍍終了時には $-0.75\text{V}$ となった。

#### 【0056】

しかしながら、SEM(走査電子顕微鏡)を用いて、比較例1により得られたCrからなる金属製品を観察したところ、この金属製品にはレジストパターンが転写されていないことが判明した。これは、400℃という高温で電鍍を行なったため、電鍍時において電鍍型3のレジストが変形してしまったためと考えられる。

#### 【0057】

今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【0058】

【発明の効果】

上述したように本発明によれば、低温で電鍍が可能な電鍍用熔融塩浴とこれを用いた金属製品の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 (A) は本発明に用いられる導電性基板の模式的な断面図であり、(B) はレジストが塗布された(A)の導電性基板の模式的な断面図であり、(C) はレジストパターンが形成された(A)の導電性基板の模式的な断面図である。

【図2】 本発明に用いられる電鍍装置の一例の模式的な側面透視図である。

【図3】 実施例で用いられた実験装置の模式的な側面透視図である。

【図4】 従来のSiのトレンチエッチングによる電鍍用型の製造の流れを示した模式的な断面図である。

【図5】 従来のガラス転写による電鍍用型の製造の流れを示した模式的な断面図である。

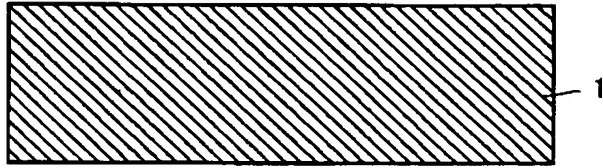
【符号の説明】

1 導電性基板、2, 13 レジスト、3 電鍍用型、4 電鍍装置、5 ステンレスホルダ、6 蓋体、7 陽極、8 坩堝、9 電鍍用熔融塩浴、10 Si基板、11 Ni膜、12 金属膜、13 参照電極、14 ガラス、15 熱電対、16 Ni板、17 Cr板、18 実験装置。

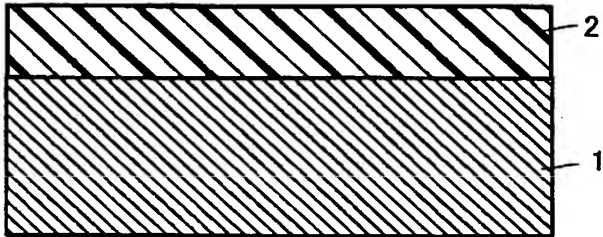
【書類名】 図面

【図 1】

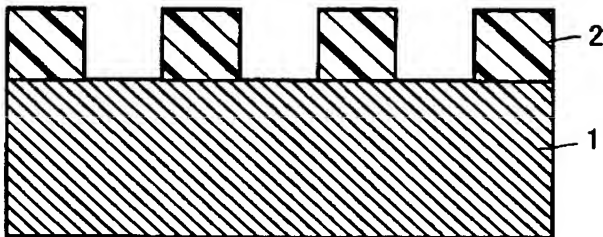
(A)



(B)

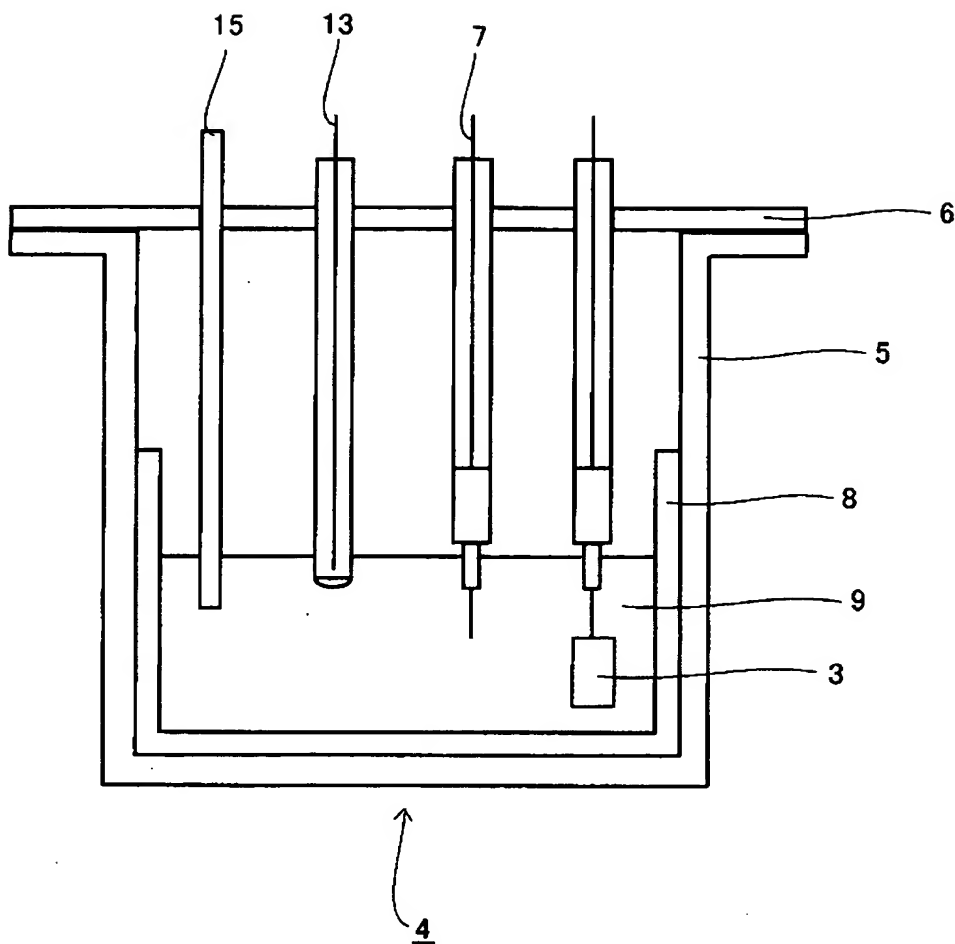


(C)

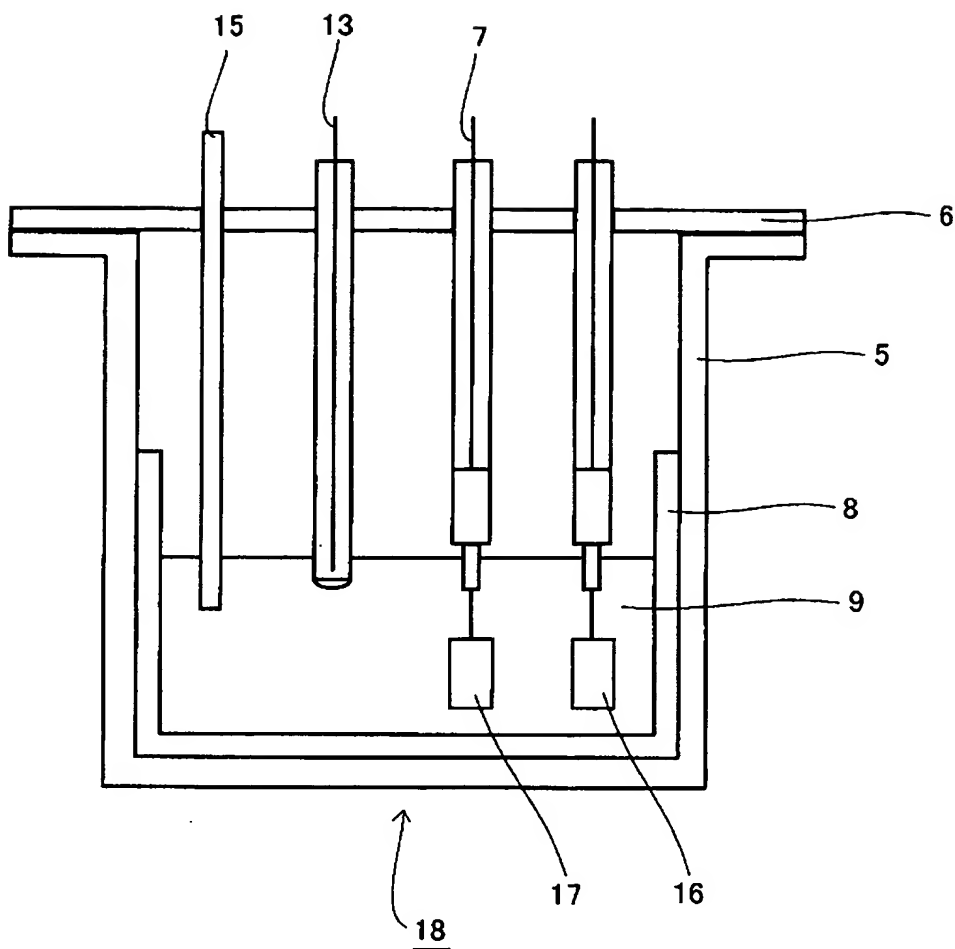


3

【図 2】



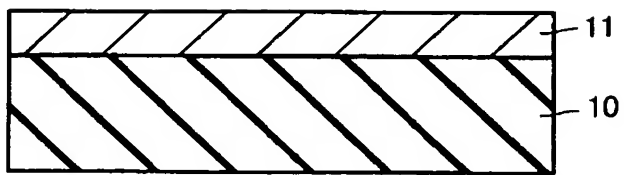
【図 3】



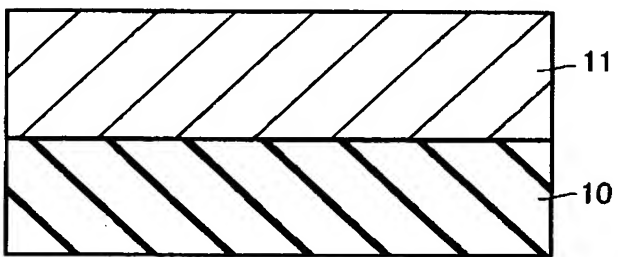


【図 4】

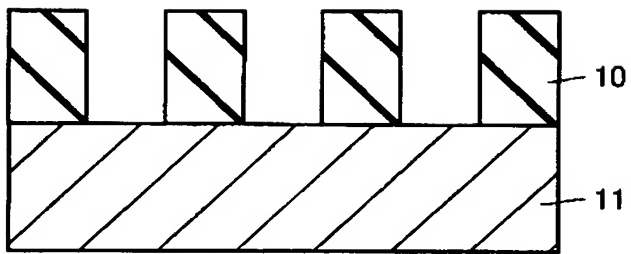
(A)



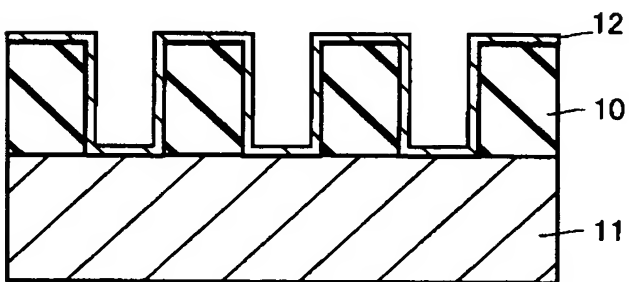
(B)



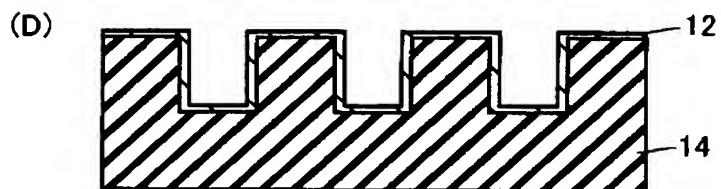
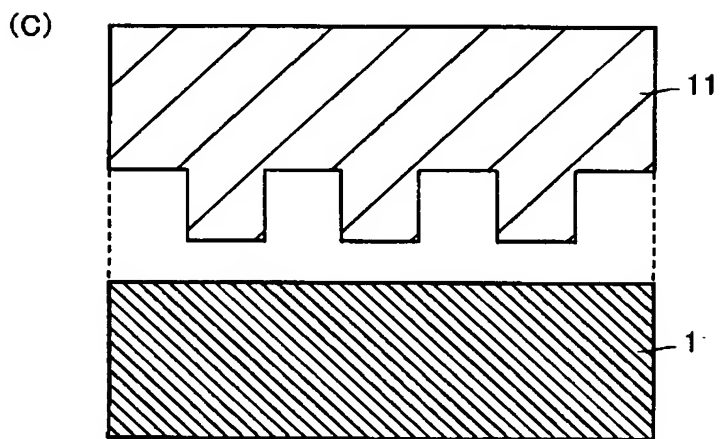
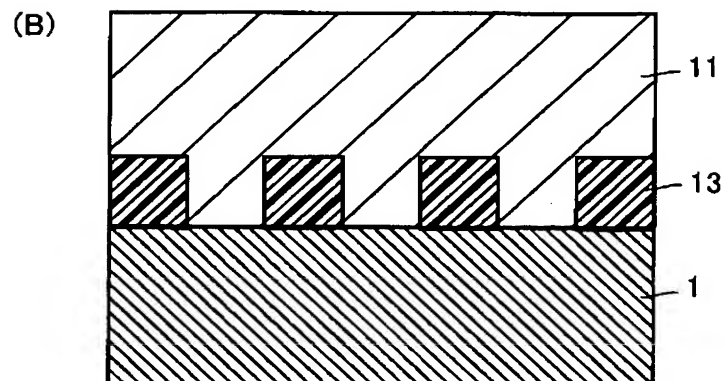
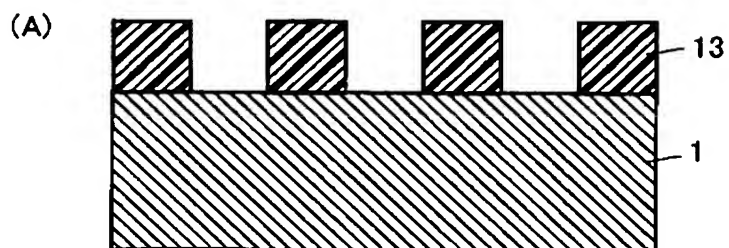
(C)



(D)



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低温で電鍍が可能な電鍍用熔融塩浴とこれを用いた金属製品の製造方法を提供する。

【解決手段】 臭化リチウムと、臭化セシウムと、アルカリ金属のハロゲン化物および／またはアルカリ土類金属のハロゲン化物とを含む電鍍用熔融塩浴である。また、臭化リチウムと、臭化セシウムと、アルカリ金属のハロゲン化物および／またはアルカリ土類金属のハロゲン化物とを混合してなる電鍍用熔融塩浴である。さらに、導電性基板上にレジストパターンを形成して導電性基板の一部を露出させる工程と、レジストパターンが形成された導電性基板を、析出させる金属および／または析出させる金属の化合物が添加されている上記電鍍用熔融塩浴に浸漬させる工程と、導電性基板が露出している部分に金属を析出させる工程とを含む金属製品の製造方法である。

【選択図】 図 2

特願 2 0 0 3 - 1 7 9 7 8 8

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 1 3 0 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号

氏 名

住友電気工業株式会社